

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>C07C 41/09, C11B 9/00, C07C 43/23, 43/178, 43/205</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale: WO 99/02475</b> <b>(43) Date de publication internationale: 21 janvier 1999 (21.01.99)</b>
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR98/01472 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 8 juillet 1998 (08.07.98) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 97/08733 9 juillet 1997 (09.07.97) FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> JACQUOT, Roland [FR/FR]; 97, chemin de la Courtille, F-69110 Sainte Foy lès Lyon (FR). SPAGNOL, Michel [FR/FR]; 90, boulevard Ambroise Paré, F-69008 Lyon (FR). <b>(74) Mandataire:</b> DUTRUC-ROSSET, Marie-Claude; Rhodia Services, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).	<b>(81) Etats désignés:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
<b>(54) Title: METHOD FOR ETHERIFYING A BENZYL ALCOHOL, RESULTING PRODUCTS AND APPLICATIONS</b> <b>(54) Titre: PROCEDE D'ETHERIFICATION D'UN ALCOOL DE TYPE BENZYLIQUE, PRODUITS OBTENUS ET SES APPLICATIONS</b> <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns a method for etherifying a benzyl alcohol, the resulting products and their applications in particular in perfume manufacture. The etherification method consists in reacting a benzyl alcohol with another alcohol in the presence of a catalyst, characterised in that the etherification reaction is carried out in the presence of an effective amount of a zeolite.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>La présente invention a pour objet un procédé d'éthérification d'un alcool de type benzylique, les produits obtenus et leurs applications notamment dans le domaine de la parfumerie. Le procédé d'éthérification selon l'invention qui consiste à faire réagir un alcool de type benzylique avec un autre alcool, en présence d'un catalyseur, est caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction d'éthérification en présence d'une quantité efficace d'une zéolithe.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

PROCEDE D'ETHERIFICATION D'UN ALCOOL DE TYPE BENZYLIQUE.  
PRODUITS OBTENUS ET SES APPLICATIONS.

5 La présente invention a pour objet un procédé d'éthérification d'un alcool de type benzylique, les produits obtenus et leurs applications notamment dans le domaine de la parfumerie.

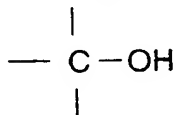
10 Il est connu de préparer selon DE-A-4434823 des éthers d'alcools hydroxybenzyliques par réaction de l'alcool hydroxybenzylique et d'un alcanol, en présence d'une résine sulfonique (Amberlyst® A21). La résine est difficilement régénérable et le rendement réactionnel obtenu n'est pas très satisfaisant puisque seulement de 72 %.

Le procédé décrit n'est pas compatible avec une exploitation industrielle.

15 La présente invention a précisément pour but de proposer un procédé permettant d'obvier ces inconvénients.

20 Il a maintenant été trouvé et c'est ce qui constitue l'objet de la présente invention, un procédé d'éthérification d'un alcool de type benzylique qui consiste à faire réagir ledit alcool avec un autre alcool, en présence d'un catalyseur, ledit procédé étant caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction d'éthérification en présence d'une quantité efficace d'une zéolithe.

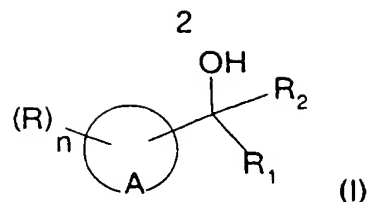
25 Dans l'exposé qui suit de la présente invention, on entend "par alcool de type benzylique", un carbocycle ou un hétérocycle aromatique dont un atome d'hydrogène directement lié au noyau aromatique est remplacé par un groupe



et par "aromatique", la notion classique d'aromaticité telle que définie dans la littérature, notamment par Jerry MARCH, Advanced Organic Chemistry, 4<sup>ème</sup> édition, John Wiley and Sons, 1992, pp. 40 et suivantes.

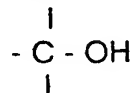
30 Par commodité de langage, l'autre alcool mis en oeuvre sera dénommée de manière générique par "alcanol" bien qu'il désigne également des alcools comportant des cycles notamment aromatiques.

Plus précisément, la présente invention a pour objet un procédé d'éthérification d'un alcool benzylique de formule générale (I) :



dans laquelle :

- A symbolise le reste d'un cycle formant tout ou partie d'un système carbocyclique ou hétérocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique,
- 5 système comprenant au moins un groupe



- R représente un ou plusieurs substituants, identiques ou différents,
- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un
- 10 groupe fonctionnel ou un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 24 atomes de carbone, qui peut être un groupe aliphatique acyclique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un groupe cycloaliphatique saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique ; un groupe aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, porteur d'un substituant cyclique,
- 15 - R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> peuvent former un cycle comprenant éventuellement un autre hétéroatome,
- n est un nombre inférieur ou égal à 5.

L'alcool de type benzylique qui intervient dans le procédé de l'invention répond à la formule (I) dans laquelle R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent un groupe aliphatique

20 acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié.

Plus préférentiellement, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone : la chaîne hydrocarbonée pouvant être éventuellement interrompue par

un hétéroatome (par exemple, l'oxygène), par un groupe fonctionnel (par

25 exemple -CO-) et/ou porteuse d'un substituant (par exemple, un halogène).

Le groupe aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié peut être éventuellement porteur d'un substituant cyclique. Par cycle, on entend de préférence, un cycle carbocyclique ou hétérocyclique, saturé, insaturé ou aromatique, de préférence cycloaliphatique ou aromatique notamment

30 cycloaliphatique comprenant 6 atomes de carbone dans le cycle ou benzénique.

Le groupe aliphatique acyclique peut être relié au cycle par un lien valentiel, un hétéroatome ou un groupe fonctionnel et des exemples sont donnés ci-dessus.

Le cycle peut être éventuellement substitué et à titre d'exemples de

35 substituants cycliques, on peut envisager, entre autres, les substituants tels que R dont la signification est précisée ci-après.

$R_1$  et  $R_2$  peuvent représenter également un groupe carbocyclique saturé ou comprenant 1 ou 2 insaturations dans le cycle, ayant généralement de 3 à 8 atomes de carbone, de préférence, 6 atomes de carbone dans le cycle ; ledit cycle pouvant être substitué par des substituants tels que R.

- 5  $R_1$  et  $R_2$  peuvent représenter également un groupe carbocyclique aromatique, de préférence monocyclique ayant généralement au moins 4 atomes de carbone, de préférence, 6 atomes de carbone dans le cycle ; ledit cycle pouvant être substitué par des substituants tels que R.

L'un des groupes  $R_1$  et  $R_2$  peut représenter un groupe  $CF_3$ .

- 10 Dans la formule (I), les groupes  $R_1$  et  $R_2$ , peuvent former entre eux, un cycle ayant de préférence, de 5 à 7 atomes, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un autre hétéroatome, par exemple un atome d'oxygène.

- L'invention s'applique notamment aux alcools de type benzylique répondant à la formule (I) dans laquelle A est le reste d'un composé cyclique, ayant de  
15 préférence, au moins 4 atomes dans le cycle, de préférence, 5 ou 6, éventuellement substitué, et représentant au moins l'un des cycles suivants :

- un carbocycle aromatique, monocyclique ou polycyclique,
- un hétérocycle aromatique, monocyclique ou polycyclique comportant au moins un des hétéroatomes O, N et S,

- 20 On précisera, sans pour autant limiter la portée de l'invention, que le reste A éventuellement substitué représente, le reste :

- d'un composé monocyclique, carbocyclique, aromatique, tel que par exemple, le benzène ou le toluène,
- d'un composé polycyclique, condensé, aromatique, tel que par exemple, le  
25 naphtalène,
- d'un composé monocyclique, hétérocyclique, aromatique, tel que par exemple, la pyridine, le furane, le thiophène.

- Dans le procédé de l'invention, on met en oeuvre préférentiellement un composé aromatique de formule (I) dans laquelle A représente un noyau  
30 benzénique ou naphtalénique.

Le reste A de l'alcool de type benzylique de formule (I) peut être porteur d'un ou plusieurs substituants.

Le nombre de substituants présents sur le cycle dépend de la condensation en carbone du cycle et de la présence ou non d'insaturations sur le cycle.

- 35 Le nombre maximum de substituants susceptibles d'être portés par un cycle, est aisément déterminé par l'Homme du Métier.

Dans le présent texte, on entend par "plusieurs", généralement, moins de 5 substituants sur un noyau aromatique.

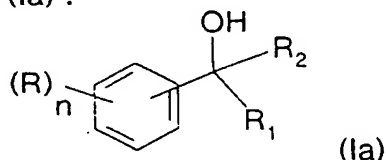
Des exemples de substituants sont donnés ci-dessous mais cette liste ne présente pas de caractère limitatif. On peut citer notamment :

- les groupes alkyle linéaires ou ramifiés ayant de préférence de 1 à 6 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone,
- 5 - les groupes alcényle linéaires ou ramifiés ayant de préférence de 2 à 6 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 2 à 4 atomes de carbone,
- les groupes halogénoalkyle linéaires ou ramifiés ayant de préférence de 1 à 6 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone,
- 10 - les groupes cycloalkyle ayant de 3 à 6 atomes de carbone, de préférence, le groupe cyclohexyle,
  - le groupe phényle,
  - le groupe hydroxyle,
  - le groupe  $\text{NO}_2$ ,
- 15 - les groupes alkoxy  $\text{R}_3\text{-O-}$  ou thioéther  $\text{R}_3\text{-S-}$  dans lesquels  $\text{R}_3$  représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone ou le groupe phényle,
  - les groupes  $\text{-N-(R}_4)_2$  dans lesquels les groupes  $\text{R}_4$  identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de
  - 20 1 à 6 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe phényle,
  - les groupes  $\text{-NH-CO-R}_4$  dans lesquels le groupe  $\text{R}_4$  a la signification donnée précédemment,
  - les groupes carboxy ou dérivé  $\text{R}_4\text{-O-CO-}$  dans lesquels le groupe  $\text{R}_4$  a la
  - 25 signification donnée précédemment,
  - les groupes acyloxy ou aroyloxy  $\text{R}_3\text{-CO-O-}$  dans lesquels le groupe  $\text{R}_3$  a la signification donnée précédemment,
  - un atome d'halogène, de préférence, un atome de fluor,
  - un groupe  $\text{CF}_3$ .
- 30 Lorsque  $n$  est supérieur ou égal à 2, deux groupes  $\text{R}$  et les 2 atomes successifs du cycle aromatique peuvent être liés entre eux par un groupe alkylène, alcénylène ou alcénylidène ayant de 2 à 4 atomes de carbone pour former un hétérocycle saturé, insaturé ou aromatique ayant de 5 à 7 atomes de carbone. Un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un
- 35 autre hétéroatome, de préférence l'oxygène. Ainsi, les groupes  $\text{R}$  peuvent représenter un groupe méthylènedioxy ou éthylènedioxy.

Les substituants préférés sont choisis parmi les groupes électro-donneurs.

On entend par "groupe électro-donneur", un groupe tel que défini par H.C. BROWN dans l'ouvrage de Jerry MARCH - Advanced Organic Chemistry, chapitre 9, pages 243 et 244 (1985).

Le procédé de l'invention s'applique tout particulièrement aux alcools de type benzylique de formule (Ia) :



dans laquelle :

- n est un nombre inférieur ou égal à 4, de préférence égal à 0, 1 ou 2,
- le groupe R est un groupe électro-donneur, de préférence, un groupe alkyle, alkoxy ou méthylènedioxy ou éthylènedioxy,
- les groupes R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent :
  - . un atome d'hydrogène,
  - . un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
  - . un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 8 atomes de carbone, de préférence, un groupe cyclopentyle ou cyclohexyle,
  - . un groupe phényle,
  - . un groupe phénylalkyle ayant de 7 à 12 atomes de carbone, de préférence, un groupe benzyle,
  - . un groupe CF<sub>3</sub>.

Les composés préférés répondent à la formule (Ia) dans laquelle :

- n est un nombre égal à 0, 1 ou 2,
- les groupes R, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, alkoxy ou méthylènedioxy ou éthylène dioxy, hydroxyle,
- les groupes R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent :
  - . un atome d'hydrogène,
  - . un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle.

Les alcools de type benzylique mis en oeuvre préférentiellement dans le procédé de l'invention sont :

- l'alcool vanillique,
- l'alcool p-hydroxybenzylique,
- le 1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)éthanol,
- l'alcool 2-hydroxybenzylique,

- l'alcool p-méthoxybenzylique,
- l'alcool 3,4-diméthoxybenzylique,
- l'alcool 6-n-propyl-3,4-diméthoxybenzylique,
- l'alcool (3,4-diméthoxyphényl)diméthylcarbinol,
- 5 - le 1-[1-hydroxy-2-méthylpropyl]-3,4-diméthoxybenzène,
- le 1-[1-hydroxy-2-méthylpropyl]-3,4-diéthoxybenzène,
- le 1-[1-hydroxyéthyl]-3,4-diéthoxybenzène,
- le 1-[1-hydroxyéthyl]-3,4-diméthoxy-6-propylbenzène,
- le 5-[1-hydroxyéthyl]-1,3-benzodioxol,
- 10 - le naphthalène-2-méthylol.

Pour ce qui est de l'alcanol, il répond plus particulièrement à la formule générale (II) :



dans ladite formule (II) :

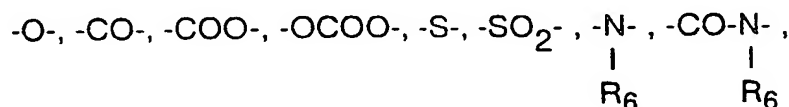
- 15 -  $R_5$  représente un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 24 atomes de carbone, qui peut être un groupe aliphatique acyclique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un groupe cycloaliphatique saturé, insaturé ou aromatique, un groupe aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, porteur d'un substituant cyclique.

- 20 L'alcanol qui intervient dans le procédé de l'invention répond à la formule (II) dans laquelle  $R_5$  représente un groupe aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié.

Plus précisément,  $R_5$  représente un groupe alkyle, alcényle, alcadiényle, alcynyle, linéaire ou ramifié ayant de préférence de 1 à 24 atomes de carbone.

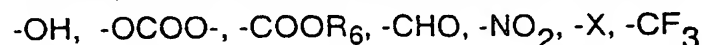
La chaîne hydrocarbonée peut être éventuellement :

- 25 - interrompue par l'un des groupes suivants :



- 30 dans ces formules  $R_6$  représente l'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence, un groupe méthyle ou éthyle,

- et/ou porteuse de l'un des substituants suivants :

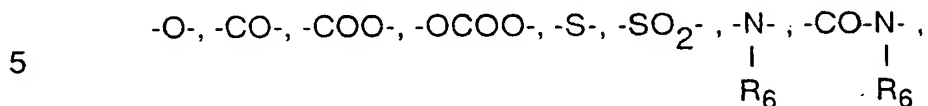


- 35 dans ces formules,  $R_6$  ayant la signification donnée précédemment.

Le reste aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié peut être éventuellement porteur d'un substituant cyclique. Par cycle, on entend un cycle carbocyclique ou hétérocyclique, saturé, insaturé ou aromatique.



Le reste aliphatique acyclique peut être relié au cycle par un lien valentiel ou par l'un des groupes suivants :



dans ces formules,  $R_6$  ayant la signification donnée précédemment.

Comme exemples de substituants cycliques, on peut envisager des substituants cycloaliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques, notamment cycloaliphatiques comprenant 6 atomes de carbone dans le cycle ou benzéniques, ces substituants cycliques étant eux-mêmes éventuellement porteurs de 1, 2, 3, 4 ou 5 groupes R', identiques ou différents, R' ayant la signification donnée précédemment pour le groupe R porté par le cycle de la formule (I).

15 Dans la formule générale (II) des alcanols, R<sub>5</sub> peut représenter également un groupe carbocyclique saturé ou comprenant 1 ou 2 insaturations dans le cycle, ayant généralement de 3 à 7 atomes de carbone, de préférence, 6 atomes de carbone dans le cycle ; ledit cycle pouvant être substitué par 1 à 5 groupes R' de préférence 1 à 3, R' ayant les significations énoncées précédemment pour R.

Comme exemples préférés de groupes R<sub>5</sub>, on peut citer les groupes cyclohexyle ou cyclohexène-yle, éventuellement substitués par des groupes alkyle linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Le procédé est mis en oeuvre aisément avec la plupart des alcanols. Comme exemples d'alcanols, on peut citer :

25 - les alcanols aliphatiques inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone, tels que  
par exemple, le méthanol, l'éthanol, le trifluoroéthanol, le propanol, l'alcool  
isopropylique, le butanol, l'alcool isobutylique, l'alcool sec-butylique, l'alcool tert-  
butylique, le pentanol, l'alcool isopentylique, l'alcool sec-pentylique et l'alcool  
tert-pentylique, l'éther monoéthylique d'éthylèneglycol, le lactate de méthyle, le  
lactate d'isobutyle, le D-lactate de méthyle, le D-lactate d'isobutyle, le 3-  
30 chlorobut-2-én-1-ol, le 2-butyn-1-ol,

- les alcools aliphatiques supérieurs ayant au moins 6 et jusqu'à environ 20 atomes de carbone, tels que par exemple, l'hexanol, l'heptanol, l'alcool isoheptylique, l'octanol, l'alcool isooctylique, l'éthyl-2 hexanol, l'alcool sec-octylique, l'alcool tert-octylique, le nonanol, l'alcool isononylique, le décanol, le dodécanol, le tétradécanol, l'octadécanol, l'hexadécanol, l'alcool oléylique, l'alcool eicosylique, l'éther monoéthylique de diéthylèneglycol.

- les alcools cycloaliphatiques ayant de 3 à environ 20 atomes de carbone, tel que, par exemple, le cyclopropanol, le cyclobutanol, le cyclopentanol, le cyclohexanol, le cycloheptanol, le cyclooctanol, le cyclododécanol, le

tripropylcyclohexanol, le méthylcyclohexanol et le méthylcycloheptanol, le cyclopentèn-ol, le cyclohexèn-ol,

- un alcool aliphatique porteur d'un groupement aromatique ayant de 7 à environ 20 atomes de carbone tel que par exemple l'alcool benzylique, l'alcool phénéthylque, l'alcool phénylpropylique, l'alcool phényloctadécylique et l'alcool naphtyldécylique.

Il est également possible de mettre en oeuvre des polyols notamment les polyoxyéthylèneglycols tels que, par exemple, l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le propylène glycol, le glycérol.

- 10 Parmi les alcools précités, on met en oeuvre de préférence dans le procédé de l'invention, les alcools aliphatiques ou cycloaliphatiques, de préférence, les alcools aliphatiques primaires ou secondaires ayant 1 à 4 atomes de carbone et le cyclohexanol.

- 15 Une variante préférée du procédé de l'invention consiste à mettre en oeuvre un alcool terpénique et plus particulièrement un alcool terpénique de formule (IIa) :

T - OH (IIa)

dans ladite formule (IIa) :

- T représente le reste d'un alcool terpénique ayant un nombre d'atomes de carbone multiple de 5.

Dans l'exposé qui suit de la présente invention, on entend par "terpène", les oligomères dérivés de l'isoprène.

- 25 Plus précisément, l'alcool mis en oeuvre répond à la formule générale (IIa) dans laquelle le reste T représente un groupe hydrocarboné ayant de 5 à 40 atomes de carbone et plus particulièrement un groupe aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un groupe cycloaliphatique, saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique, comprenant des cycles ayant de 3 à 8 atomes de carbone.

- 30 On précisera, sans pour autant limiter la portée de l'invention, que le reste T représente, le reste :

- d'un alcool terpénique aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié,
- d'un alcool terpénique cycloaliphatique, monocyclique, saturé ou insaturé, ou aromatique,
- d'un alcool terpénique cycloaliphatique, polycyclique comprenant au moins deux carbocycles, saturés et/ou insaturés.

S'agissant du reste T d'un alcool terpénique aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, le nombre d'atomes de carbone varie entre 5 et 40 atomes de carbone. Comme exemples plus spécifiques de reste T, on peut mentionner les

groupes comprenant 8 atomes de carbone, saturé ou présentant une double liaison, et portant deux groupes méthyle, de préférence en position 3 et 7.

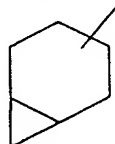
Lorsqu'il s'agit d'un composé monocyclique, le nombre d'atomes de carbone dans le cycle peut varier largement de 3 à 8 atomes de carbone mais il est de préférence de 5 ou 6 atomes de carbone et est le plus souvent porté par une chaîne aliphatique.

Le carbocycle peut être saturé ou comprenant 1 ou 2 insaturations dans le cycle, de préférence de 1 à 2 doubles liaisons qui sont le plus souvent en position  $\alpha$  de l'atome d'oxygène.

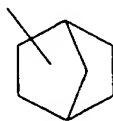
Dans le cas d'un alcool terpénique aromatique, le cycle aromatique est généralement un noyau benzénique.

Le composé peut être également polycyclique, de préférence bicyclique ce qui signifie qu'au moins deux cycles ont deux atomes de carbone en commun. Dans le cas des composés polycycliques, le nombre d'atomes de carbone dans chaque cycle varie entre 3 et 6 : le nombre total d'atomes de carbone étant égal de préférence à 7.

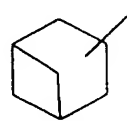
On donne ci-après des exemples de structure bicyclique, couramment rencontrée :



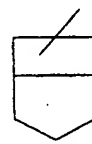
[4,1,0]



[2,2,1]



[3,1,1]



[3,2,0]

20

Dans le cas d'un cycle, la présence de substituants n'est pas exclue dans la mesure où ils sont compatibles avec l'application envisagée. Les substituants portés le plus souvent par le carbocycle sont un ou plusieurs groupes alkyle, de préférence trois groupes méthyle, un groupe méthylène (correspondant à une liaison exocyclique), un groupe alcényle, de préférence un groupe isopropényle.

25

Comme exemples d'alcools terpéniques susceptibles d'être mis en oeuvre, on peut citer :

- les alcools terpéniques aliphatiques saturés ou insaturés tels que :

30

- . le 3,7-diméthyl-octanol,
- . le tétrahydro-allociménol,
- . l'hydroxycitronellol,
- . le 1-hydroxy 3,7-diméthyl 7-octène,
- . le nérol,

35

- . le géraniol,
- . le linalool,

- . le citronellol,
- . le 3,7-diméthyl-6-én-1-ol
- . le 1-hydroxy 2-éthyl 5-isopropyl 8-méthyl 2,7-nonadiène,
- . le 1-hydroxy 3,7,11-triméthyl 6,10-dodécadiène,
- 5 - les alcools terpéniques cycloaliphatiques aromatiques tels que :
  - . le thymol,
  - les alcools terpéniques cycloaliphatiques monocycliques ou polycycliques, saturés ou insaturés tels que :
    - . l'alcool chrysanthémique,
    - 10 . le 1-hydroxyéthyl 2,2,3-triméthylcyclopentane,
    - . l'hydrate de terpinol,
    - . le 1,8-terpine,
    - . le dihydro-terpinéol,
    - . le  $\beta$ -terpinéol,
    - 15 . l'alcool périllylique,
    - . le 1-méthyl 3-hydroxy 4-isopropylcyclohexène,
    - . l' $\alpha$ -terpinéol,
    - . le terpinène-4-ol,
    - . le 1,3,5-triméthyl 4-hydroxyméthylcyclohexène,
    - 20 . le carvéol,
    - . le cis-2-pinanol,
    - . le cis-3-pinanol,
    - . l'isobornéol,
    - . le verbénol,
    - 25 . le trans-pinocarvéol,
    - . l'alcool campholénique,
    - . le (diméthyl-2,3-tricyclo-[2.2.1.0(2,6)]-heptyl-3)-5-méthyl-2-pentène-2-ol-1 ou santalol.
- Parmi tous les alcools précités, les alcools préférés sont les suivants :
  - 30 . l'alcool chrysanthémique,
  - . le 3,7-diméthyl-6-én-1-ol,
  - . le géraniol,
  - . le linalool,
  - . le citronellol,
  - 35 . l'hydroxycitronellol,
  - . le nérol,
  - . le thymol,
  - . le menthol,

- . l'isobornéol,
- . le verbénol.

Conformément au procédé de l'invention, on effectue la réaction d'hydroxyalkylation en présence d'un catalyseur constitué par une zéolithe.

- 5 Par "zéolithe", on entend un tectosilicate cristallisé d'origine naturelle ou synthétique dont les cristaux résultent de l'assemblage tridimensionnel d'unités tétraédriques de  $\text{SiO}_4$  et  $\text{TO}_4$  : T représentant un élément trivalent tel que aluminium, gallium, bore, fer, de préférence, l'aluminium.

Les zéolithes de type aluminosilicate sont les plus communes.

- 10 Les zéolithes présentent au sein du réseau cristallin, un système de cavités reliées entre elles par des canaux d'un diamètre bien défini que l'on appelle les pores.

Les zéolithes peuvent présenter un réseau de canaux monodimensionnel, bidimensionnel ou tridimensionnel.

- 15 Dans le procédé de l'invention, on peut faire appel à une zéolithe naturelle ou synthétique.

Comme exemples de zéolithes naturelles susceptibles d'être utilisées, on peut citer, par exemple : la chabazite, la clinoptilolite, l'érionite, la phillipsite, l'offrétite.

- 20 Conviennent tout à fait bien à la mise en oeuvre de l'invention, les zéolithes synthétiques.

Comme exemples de zéolithes synthétiques à réseau monodimensionnel, on peut citer entre autres, la zéolithe ZSM-4, la zéolithe L, la zéolithe ZSM-12, la zéolithe ZSM-22, la zéolithe ZSM-23, la zéolithe ZSM-48.

- 25 A titre d'exemples de zéolithes à réseau bidimensionnel mises en oeuvre préférentiellement, on peut mentionner la mordénite, la ferrierite.

En ce qui concerne les zéolithes à réseau tridimensionnel, on peut nommer plus particulièrement, la zéolithe  $\beta$ , la zéolithe Y, la zéolithe X, la zéolithe ZSM-5, la zéolithe ZSM-11, l'offrétite.

- 30 On fait appel préférentiellement aux zéolithes synthétiques et plus particulièrement aux zéolithes qui sont sous les formes suivantes :

- la mazzite de rapport molaire Si/Al de 3,4,
- la zéolithe L de rapport molaire Si/Al de 1,5 à 3,5,
- la mordénite de rapport molaire Si/Al de 5 à 150, de préférence, de 10 à
- 35 100 et encore plus préférentiellement de 10 à 25,
- la ferrierite de rapport molaire Si/Al de 3 à 10,
- l'offrétite de rapport molaire Si/Al de 4 à 8,5.

- les zéolithes  $\beta$  de rapport molaire Si/Al supérieur à 8, de préférence entre 10 à 100, et encore plus préférentiellement de 12 à 50,
  - les zéolithes Y en particulier les zéolithes obtenues après traitement de désalumination (par exemple hydrotraitement, lavage à l'aide d'acide chlorhydrique ou traitement par  $\text{SiCl}_4$ ) et l'on peut citer plus particulièrement les zéolithes US-Y de rapport molaire Si/Al supérieur à 3, de préférence compris entre 6 et 60 ;
  - la zéolithe X de type faujasite de rapport molaire Si/Al de 0,7 à 1,5,
  - les zéolithes ZSM-5 ou silicalite d'aluminium de rapport molaire Si/Al de 10 à 500,
  - la zéolithe ZSM-11 de rapport molaire Si/Al de 5 à 30.
  - la zéolithe ou solide mésoporeux de type MCM, plus particulièrement MCM-22 et MCM-41 de rapport molaire Si/Al compris entre 10 et 100, de préférence, compris entre 15 et 40.
- 15 Parmi toutes ces zéolithes, on fait appel préférentiellement dans le procédé de l'invention aux zéolithes  $\beta$ .
- Les zéolithes mises en oeuvre dans le procédé de l'invention, sont des produits connus décrits dans la littérature [cf. Atlas of zeolites structure types by W. M. Meier and D. H. Olson published by the Structure Commission of the
- 20 International Zeolite Association (1992)].
- On peut faire appel aux zéolithes disponibles dans le commerce ou bien les synthétiser selon les procédés décrits dans la littérature.
- On peut se référer à l'Atlas précité, et plus particulièrement, pour la préparation :
- 25 - de la zéolithe L à la publication de Barrer R. M. et al, Z. Kristallogr., 128, pp. 352 (1969)
  - de la zéolithe ZSM-12, au brevet US 3 832 449 et à l'article LaPierre et al, Zeolites 5, pp. 346 (1985),
  - de la zéolithe ZSM-22, à la publication Kokotailo G.T. et al, Zeolites 5, pp. 349 (1985),
  - 30 - de la zéolithe ZSM-23, au brevet US 4 076 842 et à l'article Rohrman A. C. et al, Zeolites 5, pp. 352 (1985),
  - de la zéolithe ZSM-48, aux travaux de Schlenker J. L. et al, Zeolites 5, pp. 355 (1985),
  - 35 - de la zéolithe  $\beta$ , au brevet US 3 308 069 et à l'article Caullet P. et al, Zeolites 12, pp. 240 (1992),
  - de la mordénite, aux travaux de Itabashi et al, Zeolites 6, pp. 30 (1986),

- des zéolithes X et Y respectivement aux brevets US 2 882 244 et US 3 130 007,
- de la zéolithe ZSM-5, au brevet US 3 702 886 et à l'article Shiralkar V. P. et al, Zeolites 9, pp. 363 (1989),
- 5 - de la zéolithe ZSM-11, aux travaux de Harrison I. D. et al, Zeolites 7, pp. 21 (1987).
- de la zéolithe ou solide mésoporeux MCM à l'article de Beck et al, J. Am. Chem. Soc. 114(27), pp. 10834-43 (1992).

10 Afin de mettre en oeuvre une zéolithe présentant le rapport atomique Si/Al souhaité, il peut être nécessaire d'effectuer un traitement de désalumination.

Ainsi, on peut mettre en oeuvre les méthodes connues de l'homme du métier parmi lesquelles on peut citer, à titre d'exemples, et de manière non exhaustive, les calcinations en présence de vapeur, les calcinations en présence de vapeur d'eau suivies d'attaques par des acides minéraux ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ...), les

15 traitements directs de désalumination par des réactifs tels que le tétrachlorure de silicium ( $\text{SiCl}_4$ ), l'hexafluorosilicate d'ammonium  $((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6)$ , l'éthylènediaminetétracétique (EDTA) ainsi que sa forme mono- ou disodique. On peut également faire un traitement de désalumination par attaque acide directe par des solutions d'acides minéraux tels que par exemple, l'acide chlorhydrique,

20 l'acide nitrique, l'acide sulfurique ou d'acides organiques comme notamment l'acide acétique, l'acide oxalique.

Par ailleurs, toute combinaison des méthodes de désalumination précitées est aussi possible.

La zéolithe constitue la phase catalytique. Elle peut être utilisée seule ou

25 en mélange avec une matrice minérale. Dans la description, on désignera par "catalyseur", le catalyseur réalisé entièrement en zéolithe ou en mélange avec une matrice préparée selon des techniques connues de l'Homme du métier.

A cet effet, la matrice peut être choisie parmi les oxydes de métaux, tels que les oxydes d'aluminium, de silicium et/ou de zirconium, ou encore parmi les

30 argiles et plus particulièrement, le kaolin, le talc ou la montmorillonite.

Dans le catalyseur, la teneur en phase active représente de 5 à 100 % du poids du catalyseur.

Les catalyseurs peuvent se présenter sous différentes formes dans le procédé de l'invention : poudre, produits mis en forme tels que granulés (par

35 exemple, extrudés ou billes), pastilles, qui sont obtenus par extrusion, moulage, compactage ou tout autre type de procédé connu. En pratique, sur le plan industriel, ce sont les formes de granulés ou de billes qui présentent le plus

d'avantages tant sur le plan de l'efficacité que sur le plan de commodité de mise en oeuvre.

La zéolithe mise en oeuvre est de préférence, sous forme acide. On effectue si nécessaire un traitement qui la rend acide.

5 A cet effet, on fait appel aux traitements classiques.

Ainsi, on peut échanger les cations alcalins en soumettant la zéolithe à un traitement réalisé avec de l'ammoniaque conduisant ainsi à un échange du cation alcalin par un ion ammonium puis à calciner la zéolithe échangée afin de décomposer thermiquement le cation ammonium et le remplacer par un ion  $H^+$ .

10 La quantité d'ammoniaque à mettre en oeuvre est au moins égale à la quantité nécessaire pour échanger tous les cations alcalins en ions  $NH_4^+$ .

On met donc au moins en jeu de  $10^{-5}$  à  $5 \cdot 10^{-3}$  mole d'ammoniaque par gramme de zéolithe.

15 La réaction d'échange du cation échangeable par  $NH_4^+$  est effectuée à une température qui se situe entre la température ambiante et la température de reflux du milieu réactionnel. L'opération dure quelques heures et peut être répétée.

20 La zéolithe peut être également acidifiée en soumettant celle-ci à un traitement acide classique. Ce traitement peut être effectué par addition d'un acide tel que notamment l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide perchlorique, l'acide phosphorique et l'acide trifluorométhanesulfonique.

25 Selon un mode préférentiel de mise en oeuvre, la zéolithe est acidifiée par passage d'un volume d'acide présentant une normalité comprise entre 0,1 et 2 N par gramme de zéolithe comprise entre 10 ml/g et 100 ml/g. Ce passage peut être réalisé en une seule étape ou de préférence en plusieurs étapes successives.

30 La réaction de l'alcool benzylique de formule (I) avec l'alcanol de formule (II) peut être conduite en présence ou en l'absence d'un solvant organique, l'un des réactifs pouvant être utilisé comme solvant réactionnel.

35 Comme exemples de solvants convenant à la présente invention, on peut citer, sans caractère limitatif, les éther-oxydes aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques et, plus particulièrement, l'oxyde de diéthyle, l'oxyde de dipropyle, l'oxyde de diisopropyle, l'oxyde de dibutyle, le méthyltertiobutyléther, l'oxyde de dipentyle, l'oxyde de diisopentyle, l'oxyde de phényle, l'oxyde de benzyle ; le dioxane, le tétrahydrofuranne (THF).

Lorsque l'on réalise le procédé en discontinu, le catalyseur peut représenter en poids par rapport au réactif en défaut, de 2 à 50 %, de préférence, de 5 à



20 %. Cependant si l'on réalise le procédé en continu, par exemple en faisant réagir un mélange de l'alcool benzylique et d'alcanol sur un lit fixe de catalyseur, ces rapports catalyseur/alcool benzylique n'ont pas de sens et à un instant donné, on peut avoir un excès pondéral de catalyseur par rapport à l'alcool benzylique de départ.

La quantité d'alcanol de formule (II) exprimée en moles d'alcanol par mole d'alcool benzylique de formule (I) peut, elle aussi, varier dans de larges limites. Le rapport molaire alcanol de formule (II)/alcool benzylique de formule (I) peut varier entre 1 et 30. La borne supérieure ne présente aucun caractère critique mais toutefois pour des raisons économiques, il n'y a aucun intérêt à la dépasser.

La température de la réaction d'éthérification peut varier largement. Elle est choisie, avantageusement entre 50°C et 200°C et encore plus préférentiellement entre 50°C et 100°C.

Généralement, la réaction est conduite à pression atmosphérique mais des pressions plus élevées peuvent également convenir allant de 1 à 50 bar, de préférence, de 1 à 25 bar. On travaille sous pression autogène lorsque la température de réaction est supérieure à la température d'ébullition des réactifs et/ou des produits.

On préfère conduire la réaction sous atmosphère contrôlée de gaz inertes tels que l'azote ou les gaz rares, par exemple l'argon.

La durée de la réaction peut être très variable. Elle se situe, le plus souvent, entre 15 minutes et 10 heures, de préférence entre 30 minutes et 5 heures.

D'un point de vue pratique, le procédé peut être mis en oeuvre en discontinu ou en continu.

Selon la première variante, on peut charger le catalyseur, l'alcanol de formule (II), éventuellement un solvant organique puis l'on introduit l'alcool benzylique. Un mode préféré de l'invention, consiste à introduire progressivement l'alcool benzylique, en continu ou par fractions puis l'on porte le mélange réactionnel à la température souhaitée.

L'autre variante de l'invention consiste à conduire la réaction en continu, dans un réacteur tubulaire comportant le catalyseur solide disposé en lit fixe.

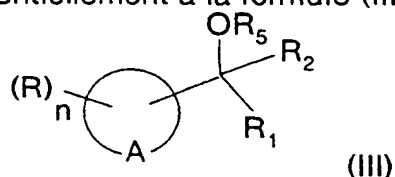
L'alcool benzylique et l'alcanol sont introduits de préférence, séparément.

Ils peuvent également être introduits dans un solvant tel que mentionné précédemment.

Le temps de séjour du flux de matière sur le lit catalytique varie, par exemple, entre 15 min et 10 heures, et de préférence, entre 30 min et 5 heures.

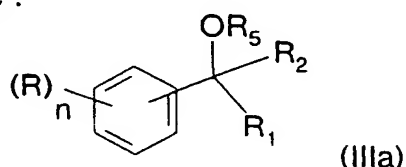
En fin de réaction, on récupère une phase liquide comprenant l'alcool benzylique éthérifié qui peut être récupéré de manière classique.

Le procédé de l'invention conduit à des alcools de type benzylique étherifiés répondant préférentiellement à la formule (III) dans laquelle :



- 5 - A, n, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>5</sub> ont la signification donnée précédemment.

Les composés préférés de l'invention répondent plus particulièrement à la formule (IIIa) dans laquelle :



- n, R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>5</sub> ont la signification donnée précédemment.

- 10 Le procédé de l'invention est particulièrement bien adapté pour la préparation des éthers d'alkyle (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), de cycloalkyle de l'alcool vanillique.

- 15 Un autre objet de la présente invention a pour objet des compositions parfumantes, produits et substances parfumantes caractérisés par le fait qu'ils comprennent à titre de principe actif ayant une influence sur l'odeur, une quantité efficace d'au moins un alcool de type benzylique étherifié (III) ou (IIIa).

Ainsi, les différents éthers obtenus présentent des propriétés olfactives intéressantes et peuvent être employés, entre autres, pour la préparation de compositions parfumantes et de produits parfumés.

- 20 Le méthyl 4-hydroxy-3-méthoxybenzyl éther et le cyclohexyl 4-hydroxy-3-méthoxybenzyl éther se distinguent par leur odeur respectivement de praline pour le premier et de cuir pour le dernier.

- 25 Par "compositions parfumantes", on désigne des mélanges de divers ingrédients tels que solvants, supports solides ou liquides, fixateurs, composés odorants divers, etc..., dans lesquels est incorporé l'alcool de type benzylique étherifié (III) ou (IIIa), lesquels mélanges sont utilisés pour procurer à divers types de produits finis, la fragrance recherchée.

- 30 Les bases pour parfum constituent des exemples préférés de compositions parfumantes dans lesquelles l'alcool de type benzylique étherifié (III) ou (IIIa) peut être avantageusement utilisé...

Les eaux de toilettes, les lotions après rasage, les parfums, les savons, les gels de bain ou de douche ou les produits déodorants ou antiperspirants, qu'ils soient sous forme de sticks ou de lotions constituent des exemples de

substances ou de produits finis dans lesquels l'alcool de type benzylique étherifié (III) ou (IIIa) apporte sa note originale.

Ils peuvent intervenir aussi dans les shampoings et dans les produits capillaires de tout type.

5 Ils peuvent aussi parfumer les talcs ou poudres de toute nature.

Ils peuvent également convenir pour les désodorisants d'air ambiant ou tout produit d'entretien.

Un autre exemple de compositions dans lesquelles lesdits composés peuvent être introduits de façon avantageuse, est représenté par les  
10 compositions détergentes usuelles. Ces compositions comprennent généralement un ou plusieurs des ingrédients suivants : agents tensio-actifs anioniques, cationiques ou amphotères, agents de blanchiment, azurants optiques, charges diverses, agents anti-redéposition. La nature de ces divers composants n'est pas critique et l'alcool de type benzylique étherifié (III) ou (IIIa)  
15 peut être ajouté à tout type de composition détergente. Elles peuvent être introduites dans les adoucissants pour textiles, sous forme liquide ou dans les compositions déposées sur support, le plus souvent un non-tissé, destinées à être employées dans les sèche-linges.

La teneur des compositions selon l'invention en alcool de type benzylique étherifié (III) ou (IIIa) exprimée en pourcentage en poids dans la composition  
20 considérée dépend de la nature de ladite composition (base pour parfum ou eau de toilette par exemple) et de la puissance et de la nature de l'effet recherché au niveau produit final. Il va de soi que dans une base pour parfum la teneur en alcool de type benzylique étherifié (III) ou (IIIa) peut varier largement, par  
25 exemple supérieure à 5 % en poids et peut atteindre 90 % en poids tandis que dans un parfum, une eau de toilette ou une lotion après rasage, cette teneur pourra être très inférieure à 50 % en poids.

La teneur en alcool benzylique étherifié peut être dans les compositions détergentes, notamment ménagères ou dans des savons, de l'ordre de 0,01 à  
30 2%.

Ils peuvent également intervenir dans les shampoings parfumés à raison de 0,005 à 2 % ou pour parfumer tout produit capillaire.

Ainsi la limite inférieure de la teneur en alcool de type benzylique étherifié (III) ou (IIIa) peut être celle qui provoque une modification perceptible à l'odorat  
35 de la fragrance ou de la note du produit fini. Dans certains cas, cette teneur minimale peut être de l'ordre de 0,001 % en poids. On peut évidemment faire appel à des teneurs non comprises dans les limites des teneurs indiquées ci-avant sans pour autant sortir du cadre de la présente invention.

On donne ci-après des exemples de réalisation de l'invention.

Les exemples qui suivent, illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

Par conversion et sélectivité, on entend :

5

$$\text{Taux de conversion (TT)} = \frac{\text{nombre de moles d'alcool benzylique transformées}}{\text{nombre de moles d'alcool benzylique introduites}} (\%)$$

10

$$\text{Rendement (RR)} = \frac{\text{nombre de moles d'éther hydroxyalkylé formées}}{\text{nombre de moles d'alcool benzylique introduites}} (\%)$$

### Exemples 1 à 5

- 15 1 - Dans un réacteur tricol de 100 ml, on introduit 5 g d'alcool vanillique (alcool 4-hydroxy-3-méthoxybenzylique) et 25 g d'alcool aliphatique ROH.

On met en oeuvre un catalyseur comprenant 40 % de liant (alumine) et 60 % d'une zéolithe  $\beta$  commercialisée par la Société PQ. La zéolithe utilisée est une zéolithe de rapport "Si/Al" de 12,5.

20

On ajoute 2 g de ladite zéolithe calcinée à 500°C.

On agite et on chauffe à 80°C.

On maintient ces conditions pendant 2 heures.

On filtre le catalyseur.

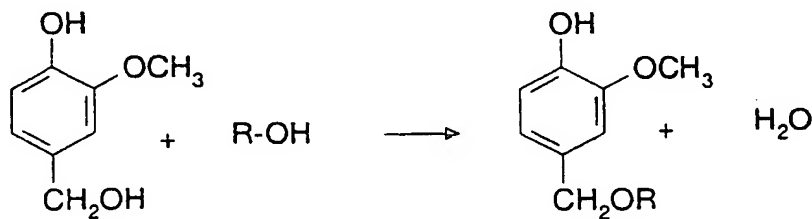
On dose les produits obtenus par chromatographie en phase gazeuse.

25

On sépare les produits par distillation.

Le produit obtenu selon la réaction suivante est précisée dans le tableau

(I) :



30

Tableau (I)

Exemples	R	TT %	RR %
1	CH <sub>3</sub>	99	95
2	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	99	97
3	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	99	97
4	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	99	95
5	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	55	37

- 2 - L'odeur du produit de l'exemple 2, à savoir le méthyl 4-hydroxy-3-méthoxybenzyl éther est une odeur de praline tandis que ceux des exemples 3 et 5 4 ont une odeur légèrement vanillée.

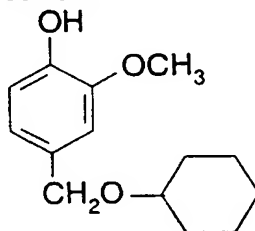
Exemple 6

- 1 - On reproduit l'exemple 1 à la différence près que l'on met en oeuvre le cyclohexanol.

Les résultats obtenus sont les suivants :

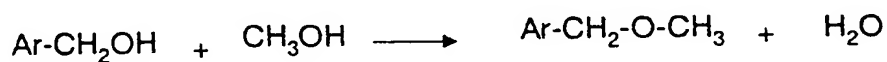
- TT = 99 %
- RR = 96 %

- 2 - L'odeur du cyclohexyl 4-hydroxy-3-méthoxybenzyl éther représenté par la formule suivante est une odeur cuirée.

Exemples 7 à 9

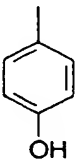
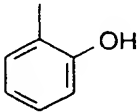
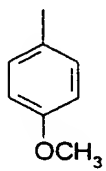
- 1 - On répète le mode opératoire de l'exemple 1.

20



Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau (II).

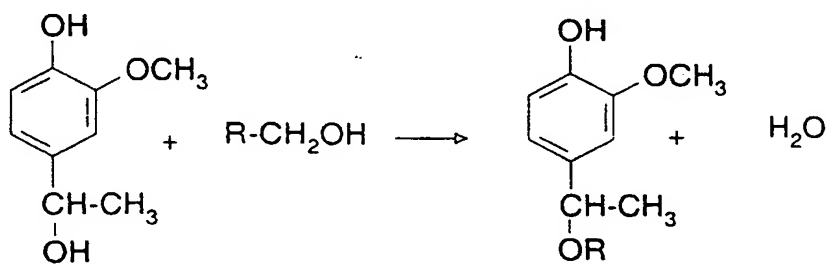
Tableau (II)

Exemples	Ar	TT %	RR %
7		99	85
8		99	97
9		99	94

2 - Les produits des exemples 8 et 9 ont respectivement une odeur animal naphtaline et anisé fromage.

#### 5 Exemples 10 et 11

On reproduit l'exemple 1 mais en mettant en oeuvre un alcool secondaire.



Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (III).

10

Tableau (III)

Exemples	R	TT %	RR %
10	CH <sub>3</sub>	99	95
11	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	99	96

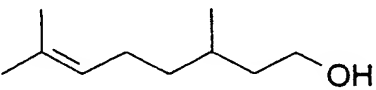
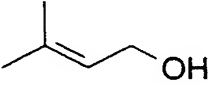
#### Exemples 12 et 13

On reproduit l'exemple 1 mais en mettant en oeuvre un alcool insaturé.

15

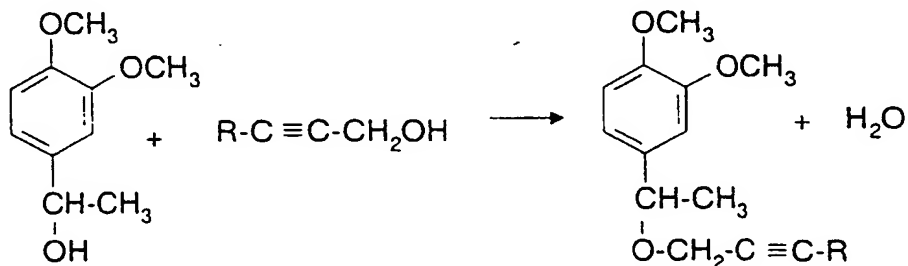
Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (IV).

Tableau (IV)

Exemples	R	TT %	RR %
12		100	85
13		100	95

## Exemples 14 et 15

- 5 On reproduit l'exemple 1 mais en mettant en oeuvre un alcool secondaire.



Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (V).

10

Tableau (V)

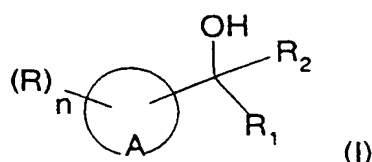
Exemples	R	TT %	RR %
14	R = H	100	85
15	R = CH <sub>3</sub>	100	90

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé d'éthérification d'un alcool de type benzylique qui consiste à faire réagir ledit alcool avec un autre alcool, en présence d'un catalyseur, ledit  
 5 procédé étant caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction d'éthérification en présence d'une quantité efficace d'une zéolithe.

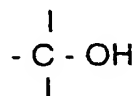
2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'alcool benzylique répond à la formule générale (I) :

10



dans laquelle :

- A symbolise le reste d'un cycle formant tout ou partie d'un système carbocyclique ou hétérocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique,  
 15 système comprenant au moins un groupe



- R représente un ou plusieurs substituants, identiques ou différents,  
 20 - R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe fonctionnel ou un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 24 atomes de carbone, qui peut être un groupe aliphatique acyclique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un groupe cycloaliphatique saturé, insaturé ou aromatique,  
 25 monocyclique ou polycyclique ; un groupe aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, porteur d'un substituant cyclique,  
 - R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> peuvent former un cycle comprenant éventuellement un autre hétéroatome,  
 - n est un nombre inférieur ou égal à 5.

- 30 3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé par le fait que l'alcool de type benzylique répond à la formule (I) dans laquelle R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents représentent :

- un groupe aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, de préférence un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de  
 35 carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone : la chaîne hydrocarbonée



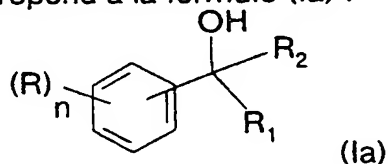
pouvant être éventuellement interrompue par un hétéroatome, un groupe fonctionnel et/ou porteuse de substituants,

- un groupe aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié porteur d'un substituant cyclique éventuellement substitué : ledit groupe acyclique pouvant être relié au cycle par un lien valentiel, un hétéroatome ou un groupe fonctionnel,
  - un groupe carbocyclique saturé ou comprenant 1 ou 2 insaturations dans le cycle, ayant généralement de 3 à 8 atomes de carbone, de préférence, 6 atomes de carbone dans le cycle ; ledit cycle pouvant être substitué,
  - un groupe carbocyclique aromatique, de préférence monocyclique ayant généralement au moins 4 atomes de carbone, de préférence, 6 atomes de carbone dans le cycle ; ledit cycle pouvant être substitué.
- et l'un des groupes  $R_1$  ou  $R_2$  peut représenter un groupe  $CF_3$ .
- 15 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé par le fait que l'alcool de type benzylique répond à la formule générale (I) dans laquelle le reste A est le reste d'un composé cyclique, ayant de préférence, au moins 4 atomes dans le cycle, de préférence, 5 ou 6, éventuellement substitué, et représentant au moins l'un des cycles suivants :
- 20 - un carbocycle aromatique, monocyclique ou polycyclique, de préférence, un cycle benzénique ou naphthalénique,  
- un hétérocycle aromatique, monocyclique ou polycyclique comportant au moins un des hétéroatomes O, N et S,
- 25 5 - Procédé selon la revendication 4 caractérisé par le fait que l'alcool de type benzylique répond à la formule générale (I) dans laquelle le reste A peut être porteur d'un ou plusieurs groupes électro-donneurs tels que :
- les groupes alkyle linéaires ou ramifiés ayant de préférence de 1 à 6 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone,
  - 30 - les groupes alcényle linéaires ou ramifiés ayant de préférence de 2 à 6 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 2 à 4 atomes de carbone,
  - les groupes halogénoalkyle linéaires ou ramifiés ayant de préférence de 1 à 6 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone,
  - 35 - les groupes cycloalkyle ayant de 3 à 6 atomes de carbone, de préférence, le groupe cyclohexyle,  
- le groupe phényle,  
- le groupe hydroxyle,

- le groupe  $\text{NO}_2$ ,
- les groupes alkoxy  $\text{R}_3\text{-O-}$  ou thioéther  $\text{R}_3\text{-S-}$  dans lesquels  $\text{R}_3$  représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone ou le groupe phényle,
- 5 - les groupes  $\text{-N-(R}_4)_2$  dans lesquels les groupes  $\text{R}_4$  identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe phényle,
- les groupes  $\text{-NH-CO-R}_4$  dans lesquels le groupe  $\text{R}_4$  a la signification donnée précédemment,
- 10 - les groupes carboxy ou dérivé  $\text{R}_4\text{-O-CO-}$  dans lesquels le groupe  $\text{R}_4$  a la signification donnée précédemment,
- les groupes acyloxy ou aroyloxy  $\text{R}_3\text{-CO-O-}$  dans lesquels le groupe  $\text{R}_3$  a la signification donnée précédemment,
- 15 - un atome d'halogène, de préférence, un atome de fluor,
- un groupe  $\text{CF}_3$ .

- 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé par le fait que l'alcool de type benzylique répond à la formule générale (I) dans laquelle lorsque
- 20 n est supérieur ou égal à 2, deux groupes R et les 2 atomes successifs du cycle aromatique peuvent être liés entre eux par un groupe alkylène, alcénylène ou alcénylidène ayant de 2 à 4 atomes de carbone pour former un hétérocycle saturé, insaturé ou aromatique ayant de 5 à 7 atomes de carbone : un ou plusieurs atomes de carbone pouvant être remplacés par un autre hétéroatome,
- 25 de préférence l'oxygène.

- 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé par le fait que l'alcool de type benzylique répond à la formule (Ia) :



- 30 dans laquelle :
- n est un nombre inférieur ou égal à 4, de préférence égal à 0, 1 ou 2,
  - le groupe R est un groupe électro-donneur, de préférence, un groupe alkyle, alkoxy ou méthylènedioxy ou éthylènedioxy,
  - les groupes  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$ , identiques ou différents, représentent :
  - 35 . un atome d'hydrogène,

- . un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
- . un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 8 atomes de carbone, de préférence, un groupe cyclopentyle ou cyclohexyle,
- . un groupe phényle,
- . un groupe phénylalkyle ayant de 7 à 12 atomes de carbone, de préférence, un groupe benzyle,
- . un groupe CF<sub>3</sub>.

10

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé par le fait que l'alcool de type benzylique est choisi parmi :

- l'alcool vanillique,
- l'alcool p-hydroxybenzylique,
- le 1-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)éthanol,
- l'alcool 2-hydroxybenzylique,
- l'alcool p-méthoxybenzylique,
- l'alcool 3,4-diméthoxybenzylique,
- l'alcool 6-n-propyl-3,4-diméthoxybenzylique,
- l'alcool (3,4-diméthoxyphényl)diméthylcarbinol,
- le 1-[1-hydroxy-2-méthylpropyl]-3,4-diméthoxybenzène,
- le 1-[1-hydroxy-2-méthylpropyl]-3,4-diéthoxybenzène,
- le 1-[1-hydroxyéthyl]-3,4-diéthoxybenzène,
- le 1-[1-hydroxyéthyl]-3,4-diméthoxy-6-propylbenzène,
- le 5-[1-hydroxyéthyl]-1,3-benzodioxol,
- le naphthalène-2-méthylol.

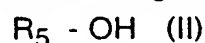
15

20

25

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé par le fait que l'alcanol mis en oeuvre répond à la formule générale (II) :

30



dans ladite formule (II) :

- R<sub>5</sub> représente un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 24 atomes de carbone, qui peut être un groupe aliphatique acyclique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un groupe cycloaliphatique saturé, insaturé ou aromatique ; un groupe aliphatique saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, porteur d'un substituant cyclique.

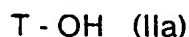
35

10 - Procédé selon la revendication 9 caractérisé par le fait que l'alcanol répond à la formule (II) dans laquelle R<sub>5</sub> représente :

- un groupe aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, de préférence, un groupe alkyle, alcényle, alcadiényle, alcynyle, linéaire ou ramifié  
5 ayant de préférence de 1 à 24 atomes de carbone : la chaîne hydrocarbonée pouvant être éventuellement interrompue par un groupe fonctionnel et/ou porteuse de substituants
- un groupe aliphatique acyclique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié porteur d'un substituant cyclique éventuellement substitué : ledit groupe acyclique  
10 pouvant être relié au cycle par un lien valentiel, un hétéroatome ou un groupe fonctionnel,
- un groupe carbocyclique saturé ou comprenant 1 ou 2 insaturations dans le cycle, ayant généralement de 3 à 7 atomes de carbone, de préférence, 6 atomes de carbone dans le cycle ; ledit cycle pouvant être substitué.

15

11 - Procédé selon l'une des revendications 9 et 10 caractérisé par le fait que l'alcanol est un alcool terpénique de formule (IIa) :



dans ladite formule (IIa) :

- T représente le reste d'un alcool terpénique ayant un nombre d'atomes de carbone multiple de 5.

12 - Procédé selon la revendication 11 caractérisé par le fait que l'alcool terpénique mis en oeuvre répond à la formule générale (IIa) dans laquelle le  
25 reste T représente un groupe hydrocarboné ayant de 5 à 40 atomes de carbone et plus particulièrement un groupe aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié ; un groupe cycloaliphatique, saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique, comprenant des cycles ayant de 3 à 8 atomes de carbone.

30

13 - Procédé selon l'une des revendications 11 et 12 caractérisé par le fait que le reste T représente le reste :

- d'un alcool terpénique aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié,
- d'un alcool terpénique cycloaliphatique, monocyclique, saturé ou insaturé,  
35 ou aromatique,
- d'un alcool terpénique cycloaliphatique, polycyclique comprenant au moins deux carbocycles, saturés et/ou insaturés.

14 - Procédé selon la revendication 13 caractérisé par le fait que l'alcool de formule (II) est choisi parmi :

- . le méthanol,
- . l'éthanol,
- 5 . le trifluoroéthanol,
- . le propanol, l'alcool isopropylique,
- . le butanol, l'alcool isobutylique, l'alcool sec-butylique, l'alcool tert-butylique,
- . le pentanol, l'alcool isopentylique, l'alcool sec-pentylique et l'alcool tert-pentylique,
- 10 . le 3-chlorobut-2-én-1-ol,
- . le 2-butyn-1-ol,
- . le 3,7-diméthyl-oct-6-én-1-ol,
- . l'alcool chrysanthémique,
- 15 . le 3,7-diméthyl-octanol,
- . le géraniol,
- . le linalool,
- . le citronellol,
- . l'hydroxycitronellol,
- 20 . le nérol,
- . le thymol,
- . le menthol,
- . l'isobornéol,
- . le verbénol.

25

15 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 caractérisé par le fait que le catalyseur est une zéolithe naturelle ou synthétique.

30

16 - Procédé selon la revendication 15 caractérisé par le fait que la zéolithe est une zéolithe acide.

35

17 - Procédé selon la revendication 15 caractérisé par le fait que la zéolithe est choisie parmi :

- les zéolithes naturelles telles que la chabazite, la clinoptilolite, l'érierite, la mordénite, la phillipsite, l'offrétite.
- les zéolithes synthétiques à réseau monodimensionnel telles que la zéolithe ZSM-4, la zéolithe L, la zéolithe ZSM-12, la zéolithe ZSM-22, la zéolithe ZSM-23, la zéolithe ZSM-48,

- les zéolithes à réseau bidimensionnel telles que la mordénite, la ferrierite,
- les zéolithes à réseau tridimensionnel telles que la zéolithe  $\beta$ , la zéolithe Y, la zéolithe X, la zéolithe ZSM-5, la zéolithe ZSM-11, l'offrétite,
- la zéolithe mésoporeuse de type MCM.

5

18 - Procédé selon la revendication 17 caractérisé par le fait que la zéolithe est une zéolithe  $\beta$ .

10

19 - Procédé selon l'une des revendications 15 à 18 caractérisé par le fait que la zéolithe est mise en oeuvre seule ou en mélange avec une matrice minérale choisie, de préférence, parmi les oxydes de métaux, tels que les oxydes d'aluminium, de silicium et/ou de zirconium, ou encore parmi les argiles et plus particulièrement, le kaolin, le talc ou la montmorillonite.

15

20 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 19 caractérisé par le fait que le rapport entre le nombre de moles d'alcanol et le nombre de moles d'alcool de type benzylique varie entre 1 et 30.

20

21 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 20 caractérisé par le fait que la quantité de catalyseur représente en poids par rapport au réactif en défaut, de 2 à 50 %, de préférence, de 5 à 20 %.

25

22 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 21 caractérisé par le fait que la température à laquelle est mise en oeuvre la réaction d'éthérification se situe entre 50°C et 200°C, de préférence entre 50°C et 100°C.

23 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 22 caractérisé par le fait que la réaction est conduite sous pression atmosphérique.

30

24 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 23 caractérisé par le fait que le temps de séjour du flux de matière sur le lit catalytique varie entre 15 min et 10 h, et de préférence, entre 30 min et 5 h.

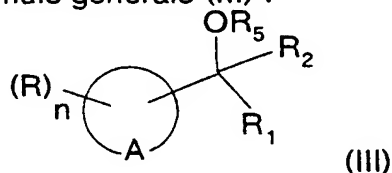
35

25 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 24 caractérisé par le fait que l'on obtient en fin de réaction, une phase liquide comprenant l'alcool de type benzylique étherifié qui peut être récupéré de manière classique.

29

26 - Utilisation d'un alcool de type benzylique étherifié décrit dans l'une des revendications 1 à 13, comme ingrédient parfumant dans le domaine de la parfumerie.

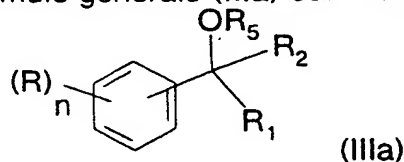
- 5 27 - Utilisation comme ingrédient parfumant d'un alcool de type benzylique étherifié répondant à la formule générale (III) :



- A, n, R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>5</sub> ont la signification donnée précédemment dans l'une des revendications 1 à 13.

10

28 - Utilisation comme ingrédient parfumant d'un alcool de type benzylique étherifié répondant à la formule générale (IIIa) dans laquelle :



- 15 - n, R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>5</sub> ont la signification donnée précédemment dans l'une des revendications 1 à 13.

20 29 - Procédé pour l'obtention de compositions parfumantes, de substances et produits parfumés destinés à la parfumerie caractérisé par le fait que l'on ajoute aux constituants usuels de ces compositions, substances et produits finis, une quantité efficace d'un alcool de type benzylique étherifié.

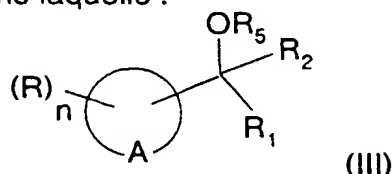
25 30 - Procédé pour l'obtention de compositions parfumantes, de substances et produits parfumés destinés à la parfumerie caractérisé par le fait que l'on ajoute aux constituants usuels de ces compositions, substances et produits finis, une quantité efficace d'un alcool de type benzylique étherifié répondant à la formule (III) ou (IIIa)

30 31 - Compositions parfumantes, substances et produits parfumés caractérisés par le fait qu'ils comprennent, à titre de principe actif ayant une influence sur l'odeur, une quantité efficace d'un alcool de type benzylique étherifié.

32 - Compositions parfumantes, substances et produits parfumés caractérisés par le fait qu'ils comprennent, à titre de principe actif ayant une influence sur

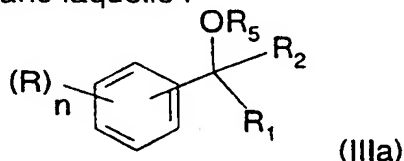
30

l'odeur, une quantité efficace d'un alcool de type benzylique étherifié répondant à la formule générale (III) dans laquelle :



5 - A, n, R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>5</sub> ont la signification donnée précédemment dans l'une des revendications 1 à 13.

10 33 - Compositions parfumantes, substances et produits parfumés caractérisés par le fait qu'ils comprennent, à titre de principe actif ayant une influence sur l'odeur, une quantité efficace d'un alcool de type benzylique étherifié répondant à la formule générale (IIIa) dans laquelle :



- n, R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>5</sub> ont la signification donnée précédemment dans l'une des revendications 1 à 13.

15 34 - Article parfumé selon l'une des revendications 30 à 33 sous forme de parfum, d'eau de toilette, de lotions après rasage, de parfums, de savons, de gels de bain ou de douche, de produits déodorants ou antiperspirants, de shampooings ou tout produit capillaire, de talcs ou poudres de toute nature, de désodorisants d'air ambiant, de tout produit d'entretien ou de compositions  
20 détergentes, d'adoucissants pour textiles.

35 - Cyclohexyl 4-hydroxy-3-méthoxybenzyl éther.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No

PCT/FR 98/01472

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C41/09 C11B9/00 C07C43/23 C07C43/178 C07C43/205

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C C11B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 0 137 419 A (L. GIVAUDAN) 17 April 1985  see pages 1-3; page 6, line 25 - page 7, line 26 ---	26-34 1-25
X	US 4 147 671 A (H. BOELEN) 3 April 1979 see the whole document ---	26-34
X	DE 35 02 188 A (GRAU AROMATICS) 24 July 1986  see pages 4, 5 and page 6, lines 85-87 ---	26, 28-31, 33, 34
X	CH 681 778 A (FIRMENICH) 28 May 1993  see the whole document ---	26, 28-31, 33, 34
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 October 1998

Date of mailing of the international search report

05/11/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wright, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/01472

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 258 172 A (DRAGOCO GERBERDING) 2 March 1988  see the whole document ---	26, 28-31, 33, 34
X	DE 154 658 C (BAYER) 2 August 1903  see the whole document ---	26, 28-31, 33, 34
X	"Perfume and Flavor Chemicals" 1969, ARCTANDER, MONTCLAIR, N. J. XP002081064 see numbers 311, 312, 313, 336, 337, 1919 ---	26, 28-31, 33, 34
X	H. BOHNSACK: "Beitrag zur Kenntnis der ätherischen Oele, Riech- und Geschmackstoffe XV. Mitteilung: Ueber die Inhaltstoffe der Bourbon-Vanilleschote III. Teil: Vanillylalkohol und andere aromatische Hydroxyalkohole bzw. den Methylätherer" RIECHSTOFFE, AROMEN, KÖRPERPFLEGEMITTEL, vol. 15, no. 11, November 1965, pages 407-410, XP002081410 Hannover see the whole document ---	26-34
A	DE 44 34 823 A (MERCK PATENT) 4 April 1996 cited in the application see the whole document ---	1-25
A	WO 95 00467 A (HOECHST CELANESE) 5 January 1995 see example 2 ---	1-25
A	M. J. CLIMENT: "Hydride transfer reactions of benzylic alcohols catalyzed by acid faujasites" RECUEIL DES TRAVAUX CHIMIQUES DES PAYS-BAS, vol. 110, no. 6, June 1991, pages 275-278, XP002056679 AMSTERDAM NL see the whole document ---	1-25
A	T. M. WORTEL: "Zeolite catalyzed liquid phase dehydration of alpha-phenylethanols" ACTA PHYS. CHEM., vol. 24, no. 1-2, 1978, pages 341-346, XP002056680 see the whole document -----	1-25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/01472

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 137419	A	17-04-1985	JP 2002551 C	20-12-1995
			JP 7017492 B	01-03-1995
			JP 60097932 A	31-05-1985
			US 4657700 A	14-04-1987
US 4147671	A	03-04-1979	NONE	
DE 3502188	A	24-07-1986	NONE	
CH 681778	A	28-05-1993	NONE	
EP 258172	A	02-03-1988	DE 3626085 A	11-02-1988
			JP 63041415 A	22-02-1988
			US 4788177 A	29-11-1988
DE 154658	C		NONE	
DE 4434823	A	04-04-1996	NONE	
WO 9500467	A	05-01-1995	CN 1125934 A	03-07-1996
			EP 0705239 A	10-04-1996
			JP 8511799 T	10-12-1996
			US 5602285 A	11-02-1997

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

ande internationale No

PCT/FR 98/01472

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C07C41/09 C11B9/00 C07C43/23 C07C43/178 C07C43/205

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou a la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C07C C11B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X A	EP 0 137 419 A (L. GIVAUDAN) 17 avril 1985 voir pages 1-3; page 6, ligne 25 - page 7, ligne 26 ---	26-34 1-25
X	US 4 147 671 A (H. BOELEN) 3 avril 1979 voir le document en entier ---	26-34
X	DE 35 02 188 A (GRAU AROMATICS) 24 juillet 1986 voir pages 4, 5 et page 6, lignes 85-87 ---	26, 28-31, 33,34
X	CH 681 778 A (FIRMENICH) 28 mai 1993 voir le document en entier ---	26, 28-31, 33,34
	--- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### 3 Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 octobre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/11/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Wright, M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C. Internationale No

PCT/FR 98/01472

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 258 172 A (DRAGOCO GERBERDING) 2 mars 1988  voir le document en entier ---	26, 28-31, 33,34
X	DE 154 658 C (BAYER) 2 août 1903  voir le document en entier ---	26, 28-31, 33,34
X	"Perfume and Flavor Chemicals" 1969, ARCTANDER, MONTCLAIR, N. J. XP002081064 voir nos. 311, 312, 313, 336, 337, 1919 ---	26, 28-31, 33,34
X	H. BOHNSACK: "Beitrag zur Kenntnis der ätherischen Oele, Riech- und Geschmackstoffe XV. Mitteilung: Ueber die Inhaltstoffe der Bourbon-Vanilleschote III. Teil: Vanillylalkohol und andere aromatische Hydroxyalkohole bzw. den Methylätherer" RIECHSTOFFE, AROMEN, KÖRPERPFLEGEMITTEL, vol. 15, no. 11, novembre 1965, pages 407-410, XP002081410 Hannover voir le document en entier ---	26-34
A	DE 44 34 823 A (MERCK PATENT) 4 avril 1996 cité dans la demande voir le document en entier ---	1-25
A	WO 95 00467 A (HOECHST CELANESE) 5 janvier 1995 voir exemple 2 ---	1-25
A	M. J. CLIMENT: "Hydride transfer reactions of benzylic alcohols catalyzed by acid faujasites" RECUEIL DES TRAVAUX CHIMIQUES DES PAYS-BAS, vol. 110, no. 6, juin 1991, pages 275-278, XP002056679 AMSTERDAM NL voir le document en entier ---	1-25
A	T. M. WORTEL: "Zeolite catalyzed liquid phase dehydration of alpha-phenylethanols" ACTA PHYS. CHEM., vol. 24, no. 1-2, 1978, pages 341-346, XP002056680 voir le document en entier -----	1-25

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Recherche Internationale No

PCT/FR 98/01472

Document brevet cite au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 137419	A	17-04-1985	JP 2002551 C	20-12-1995
			JP 7017492 B	01-03-1995
			JP 60097932 A	31-05-1985
			US 4657700 A	14-04-1987
US 4147671	A	03-04-1979	AUCUN	
DE 3502188	A	24-07-1986	AUCUN	
CH 681778	A	28-05-1993	AUCUN	
EP 258172	A	02-03-1988	DE 3626085 A	11-02-1988
			JP 63041415 A	22-02-1988
			US 4788177 A	29-11-1988
DE 154658	C		AUCUN	
DE 4434823	A	04-04-1996	AUCUN	
WO 9500467	A	05-01-1995	CN 1125934 A	03-07-1996
			EP 0705239 A	10-04-1996
			JP 8511799 T	10-12-1996
			US 5602285 A	11-02-1997